Kohlenoxydspaltung

des

α-Brom-α-phenylacetessigesters.

Zur Kenntnis

der

Diazoamidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Max Eble
aus Rottweil.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr
1905.

Von der Fakultät angenommen 18. Januar 1905.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Dimroth ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeiten, sowie Herrn Professor Dr. W. Wislicenus meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

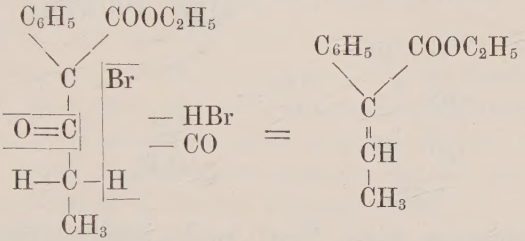
https://archive.org/details/IA41547018_0077

Kohlenoxydspaltung des α-Brom-α-phenylacetessigesters.

Theoretischer Teil.

O. Dimroth und H. Feuchter [1]) stellten bei der Wasserdampfdestillation des α-Brompropionylphenylessigesters eine Kohlenoxydabspaltung aus der Mitte des Moleküls heraus unter gleichzeitigem Austritt von Bromwasserstoff fest und erhielten als Wasserdampfdestillat den Ester einer ungesättigten Säure, der Methylatropasäure.

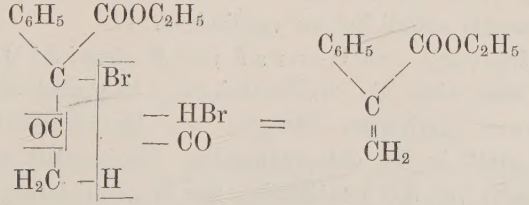
Die Reaktion wurde folgendermassen formuliert:



Es sollte nun untersucht werden, ob hier eine allgemeine Reaktion vorliege, ob also alle α-Brom-β-ketosäureester einer ähnlichen Kohlenoxydabspaltung zugänglich seien.

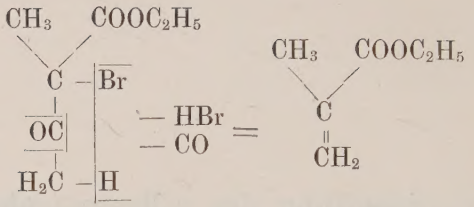
Diese Reaktion würde zu einer neuen Synthese zur Darstellung ungesättigter Säuren führen.

Aus dem α-Brom-α-phenylacetessigester, der dem obigen Ester am allernächsten verwandt ist, würde man die Atropasäure erhalten.

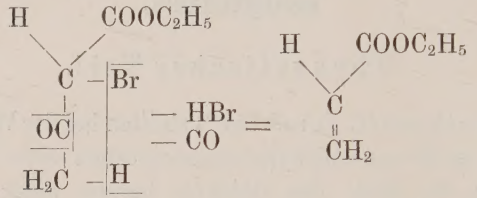


Weiter würde man aus dem α-Brom-α-methylacetessigester zur Methylacrylsäure

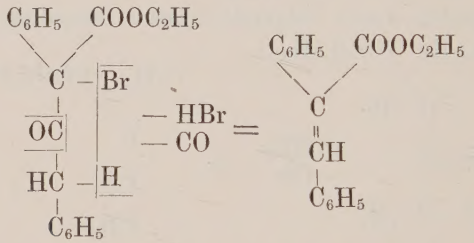
1) Ber. XXXVI. 2251 (1903).



aus dem α-Bromacetessigester zur Akrylsäure



und aus dem α-Bromdiphenylacetessigester zur α-Phenylzimmtsäure gelangen müssen.



Die Bromierung obiger Ester wurde jedesmal analog dem α-Bromacetessigester [1]) in Kältemischung mit (1 Mol.) Brom bei Gegenwart von Wasser ausgeführt.

Die drei ersten α-Bromester stellten in rohem Zustande gelbrote zähe Oele, der α-Bromdiphenylacetessigester eine rotbraune zähe fast feste Masse dar.

Sie wurden jedesmal sofort nach ihrer Darstellung ohne vorherige Reinigung und Analyse verarbeitet, um eine Umlagerung in den γ-Bromester möglichst zu verhindern.

Hantzsch [2]) und Conrad und Schmidt [3]) haben nachgewiesen, dass sich die α-substituierten Bromacetessigester schon bei Gegenwart geringster Mengen von Bromwasserstoff ziemlich rasch und glatt in die entsprechenden γ-Bromester umlagern. Es wurde deshalb vor der Destillation zur Neutralisierung der bei der

1) Conrad und Schmidt Ber. 29. 1044.
2) Ber. 27. 355 und 3168.
3) Ber. 29. 1042.

Bromierung entstandenen und der sich während der Reaktion abspaltenden Bromwasserstoffsäure 1 Molekül Natriumkarbonat zugegeben.

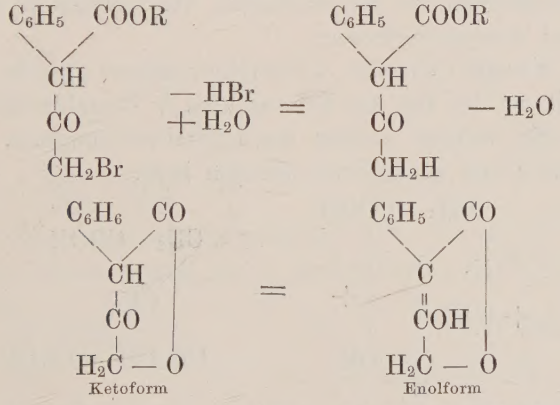
Bei späteren Versuchen wurde nur die vorhandene Bromwasserstoffsäure mit Natriumkarbonat neutralisiert, während durch Zusatz von Calciumkarbonat die Neutralisation der sich bei der Reaktion bildenden Bromwasserstoffsäure bewirkt wurde.

Die Reaktion sollte durch Auffangen des Kohlenoxydgases über Natronlauge verfolgt werden, wozu der ganze Destillationsapparat vorher mit Kohlendioxyd luftleer gemacht wurde.

Die ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass sich nur der α-Brom-α-phenylacetessigester in obiger Weise zerlegen lässt, die übrigen Ester jedoch kein Kohlenoxyd abspalten.

Doch ging die Reaktion auch bei dem α-Brom-α-phenylacetessigester weniger glatt vor sich, als bei dem Homologen. Die Ausbeute war sehr schwankend und betrug im günstigsten Falle 30% an Kohlenoxyd gegen 50% bei jenem.

Der Grund ist vielleicht darin zu suchen, dass die Wanderung des Bromatomes von der α in die γ-Stellung bei diesen Estern noch leichter vor sich geht als beim α Brompropionylphenylessigester. Die γ-Brom-β-ketosäureester aber erfahren bei der Wasserdampfdestillation keine Kohlenoxydabspaltung, sondern eine charakteristische Umwandlung zu Tetronsäurederivaten [1]).



Es wurden Versuche angestellt, ob nicht die Kohlenoxydspaltung des α-Brom-α-phenylacetessigesters in glatterer Weise durchgeführt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde der wie oben

1) Wolff, A. 288. 5 (1895).

dargestellte Bromester durch Ausschütteln mit Aether vom Wasser getrennt. Diese ätherische Lösung wurde mehrmals mit im Scheidetrichter behandelt, um sie vollständig vom Bromwasserstoff zu befreien, hierauf getrocknet und der Aether abdestilliert. Den Rückstand löste man in überschüssigem Chinolin und erhitzte im Oelbad. Bei 102° begann eine langsame Gasentwicklung, die bei 160° stärker wurde.

Bei Verwendung von 5,1 gr Bromester konnten etwa 70 ccm Gas aufgefangen werden, das sich als Kohlenoxyd erwies. Das sind etwa 16% der berechneten Menge. Bei längerem Erhitzen auf 160° trat vollständige Verkohlung ein.

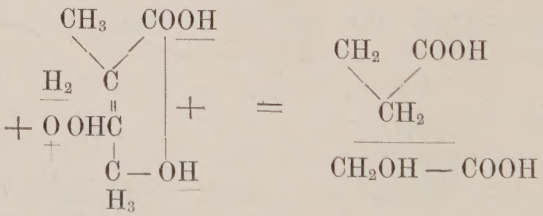
Auch als das Chinolin durch Pyridin ersetzt wurde, konnten keine besseren Resultate erzielt werden.

Aus dem γ-Brom-α-phenylacetessigester der analog der Darstellung des γ-Bromacetessigesters[1]) durch Bromieren in Chloroformlösung und längeres Stehenlassen mit der Bromwasserstoffsäure erhalten wurde, erhält man das Lakton, die 1 Phenyltetronsäure durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler, fast quantitativ.

Konstitutionsbeweise.

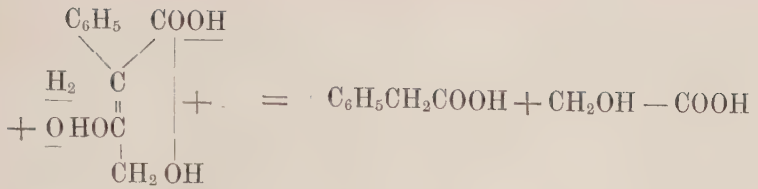
Der erhaltene Atropaester wurde mit Salzsäure verseift und seine Konstitution aus der erhaltenen Atropasäure durch Schmelzpunkt und Analyse bewiesen.

Die Konstitution der 1 Phenyltetronsäure wurde durch die Säurespaltung die für die Tetronsäuren[2]) charakteristisch ist, bestimmt. Sie verläuft analog der 1 Methyltetronsäure, die sich in Propionsäure und Glykolsäure zerlegen lässt.



Man erhielt als Spaltungsprodukte Phenylessigsäure und Glykolsäure

1) M. Conrad Ber. 29. 1042.
2) Wolff A. 288. 5 (1895).

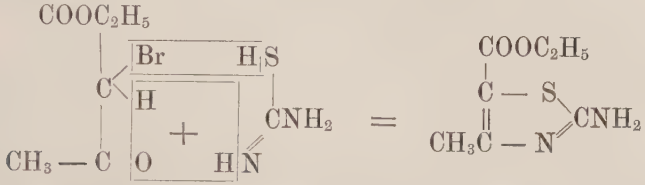


Die Phenylessigsäure wurde als solche durch Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt, die Glykolsäure als glykolsaures Calcium durch Analyse nachgewiesen.

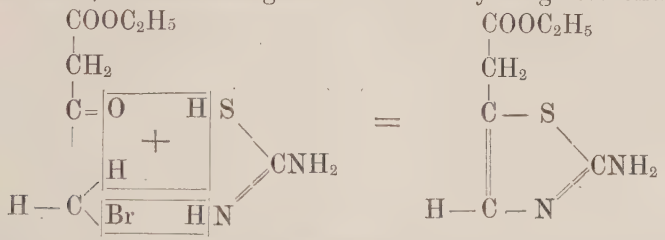
Konstitutionsbeweise der Bromester.

Hantzsch [1]), der als erster den α- und den γ-Bromacetessigester durch Bromieren unter verschiedenen Bedingungen herstellte, bewies deren Konstitution durch Darstellung wohlunterschiedener Thiazolderivate, die er durch Kondensation derselben mit Thioharnstoff erhielt.

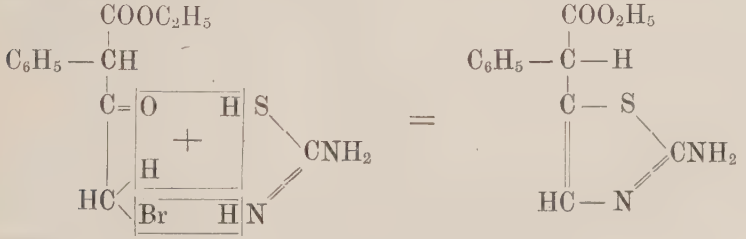
Hiebei lieferte der α-Bromacetessigester Methylamidothiazolcarbonsäureester



während der γ-Bromacetessigester Amidothiazylessigester bildete



Der γ-Brom-α-phenylacetessigester liess sich analog folgendermassen mit Thioharnstoff zu 2 Amidothiazol 4 Phenylessigester kondensieren



1) Ber. 25. 728 und Anal. d. Ch. 278. 61.

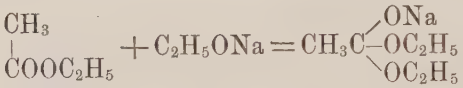
während der α-Bromester kein Thiazolderivat lieferte, da in diesem Falle eines der Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt ist.

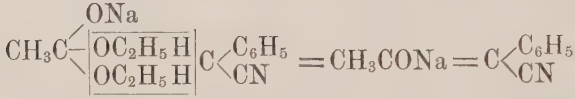
Conrad und Kreichgauer[1]), die die Kondensation mit den α-methylsubstituierten Bromestern, versuchten, erhielten ebenfalls nur mit dem γ-Bromester ein Thiazolderivat.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α-Phenylacetessigesters.

Kondensation von Benzylcyanid und Essigester zu Acetobenzylcyanid.





Die Kondensation wurde nach Angabe von Walther und Schickler[2]) und nach H. Feuchter[3]) mit trockenem Natriumaethylat ausgeführt.

Die Verseifung des Nitrils erfolgte nach Angabe von Walther Beck[4]) und O. Dimroth und H. Feuchter[5]) in absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas. Es empfiehlt sich das Nitril vor der Verseifung aus Aether-Ligroin umzukrystallisieren. Man erhält dann sofort fast reinen Ester, während ein aus rohem Nitril gewonnener Ester bei der Fraktionierung einen recht erheblichen Vorlauf liefert. Zugleich wird die Ausbeute wesentlich erhöht. Diese betrug bei der Darstellung des Nitrils 70%, bei der Verseifung 78% der Theorie.

Als Siedepunkte wurden bei 22 mm 160° bei 16 mm 148 bis 149° beobachtet.

I. 0,1932 gr Substanz gaben 0,4962 CO_2 und 0,1164 gr H_2O.
II. 0,1284 gr Substanz gaben 0,3302 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$	Ber.	Gef. I	II
	69,90% C	70,04%	70,13% C
	6,79% H	6,74%	6,95% H.

1) Ber. 29. 1046.
2) Journ. f. pr. Ch. 55. 344, (97).
3) Tübg. Dissert. 1903.
4) Ber. 31. 3160.
5) Ber. 36. 2243.

Darstellung des α-Brom-α-phenylacetessigesters.

20,6 gr α-Phenylacetessigester wurden nach Analogie der Darstellung des α-Bromacetessigesters [1]) mit 40 gr Eis vermischt, und hiezu unter fortwährendem Schütteln und Kühlen mit Kältemischung langsam 16 gr Brom (1 Mol.) eingetropft. Die Farbe des Broms verschwindet anfangs sofort, gegen Schluss der Reaktion bleibt sie bestehen und man erhält den rohen Ester als rotgelb gefärbte zähe Masse.

In diesem Zustand wurde er zur Zersetzung mit Wasserdämpfen verwandt.

Zur Reindarstellung liess man ihn bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis auf dem Oel nur wenig Eis herumschwamm. Hierauf wurde der Ester in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch oftmaliges Ausschütteln mit Wasser bis zur vollständigen Neutralisation gewaschen. Beim Schütteln mit Wasser entfärbte sich der Ester. Nach schnellem, sorgfältigem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Aether im Luftstrom abgedunstet.

Beim Destillieren im Vakuum gingen bei c. 160° einige Gramm eines farblosen Oeles über. dann aber trat plötzliche Zersetzung ein. Der Ester wurde braun, es schied sich ein fester Körper aus, bis zuletzt das ganze zu einer festen Masse erstarrte. Aus dem destillierten Teil entwickelten sich nach einigem Stehen Bromwasserstoffdämpfe während sich gleichzeitig feste farblose Krystalle ausschieden.

Sowohl das Zersetzungsprodukt als auch letztere Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt und Analyse als identisch mit dem Zersetzungsprodukt des γ-Brom-α-phenylacetessigesters, der α-Phenyltetronsäure.

Analysenrein konnte also der α-Brom-α-phenylacetessigester nicht erhalten werden.

Verhalten des α-Brom-α-phenylacetessigester's beim Kochen mit Wasser.

Zu dem aus 20,6 gr α-Phenylacetessigester erhaltenen rohen α-Bromester wurden ohne ihn von der bei der Darstellung ent-

1) Ber. 29. 1042 M. Conrad und Schmidt.

standenen Bromwasserstoffsäure zu trennen eine Lösung von 28 gr krystallisierter Soda (1 Mol.) gegeben und das Ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Unter Entwicklung von Kohlenoxyd destillierte ein helles Oel über, das noch schwach bromhaltig war. Nach nochmaliger Destillation mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat wurde der Ester bromfrei erhalten.

Man sammelte ihn mit Aether und verseifte durch siebenstündiges Kochen mit 20% Salzsäure. Die gebildete Atropasäure wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether, gewonnen, durch Lösen in Natronlauge und wieder Ausfüllen mit Salzsäure gereinigt und dann heiss aus Wasser umkrystallisiert.

Man erhält sie in weissen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt 106°, 0,1140 gr Substanz gaben 0,2984 CO_2 und 0,0667 gr H_2O

$C_9H_8O_2$ Ber. 72,97% C Gef. 72,88% C
5,40% H 5,54% H.

Zur Bestimmung des entweichenden Kohlenoxydes wurde der Dampfdestillationsapparat mit einem Kohlensäureentwickler verbunden, und vor der Destillation alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt.

Das entweichende Gas wird in einem Messcylinder über Natronlauge aufgefangen.

Man erhielt c. 700 ccm Kohlenoxyd, das sind 30% der Theorie. Es verbrannte mit fahler blauer Flamme, schwärzte ein mit Palladiumnitrat getränktes Filtrierpapier und wurde in salzsaurer Kupferchlorürlösung fast vollständig absorbiert, war also reines Kohlenoxyd.

Rückstand nach der Wasserdampfdestillation.

Der Rückstand nach der Wasserdampfdestillation enthält neben einer in Alkalien unlöslichen schmierigen Masse noch 1 Phenyltetronsäure, die ihr Entstehen der vorherigen Umlagerung des α-Bromesters in den γ-Bromester verdankt.

Sie schied sich beim Abkühlen nach dem Ansäuern aus. Zur Reinigung wurde der Rückstand in Natronlauge gelöst, mit Tierkohle filtriert und wieder mit Salzsäure ausgefällt.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhielt man die Säure in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 254°.

Bei späteren Versuchen war die Ausbeute an Kohlenoxyd geringer.

Durch längeres Kochen am Rückflusskühler und erst darauf-

folgende Wasserdampfdestillation erhielt man den übergehenden Ester gleich bromfrei.

Um die wässrige Lösung immer neutral zu halten, wurde nur die bei der Bromierung entstandene Bromwasserstoffsäure mit Natriumkarbonat neutralisiert, während zur Neutralisation der bei der Reaktion entstehenden Calciumkarbonat beigefügt wurde. Doch trug diese Massregel nicht zur Verbesserung der Ausbeute bei.

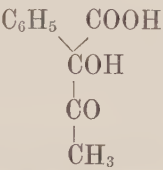
Bei einem weiteren Versuch, der nochmals nach dem ersten Verfahren ausgeführt wurde, wurde aus nicht zu erklärenden Gründen nur sehr wenig Kohlenoxyd nämlich aus 10,3 gr α-Phenylacetessigester nur 120 ccm erhalten. Zugleich gingen 7 gr öligen Esters über.

Als dieser nochmals unter Zusatz von Natriumkarbonat mit Wasserdämpfen destilliert wurde, schwand die Menge des Esters auf 2,5 gr, während der Destillationskolben das Natriumsalz einer Säure enthielt. Durch Ansäuern mit Salzsäure und öfteres Ausäthern wurde eine Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Ligroin bei 118° schmilzt und deren Analyse am besten auf die empirische Formel $C_{10}H_{10}O_4$ passt.

0,1163 gr Substanz gaben 0,2678 gr CO_2 und 0,0490 H_2O

$C_{10}H_{10}O_4$ Ber. 61,85% C Gef. 62,80% C
5,15% H 4,71% H.

Dieselbe hat vielleicht die Formel



und entsteht durch Austausch des Broms gegen eine Hydroxylgruppe.

Sie war leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich Ligroin (30—50°). Obige Vermutung über die Bildung dieser Säure wird dadurch bekräftigt, dass E. Fischer und A. J. Stewart [1]) aus der Phenylbromoxycrotonsäure durch 12stündiges Stehenlassen unter öfterem Umschütteln mit 10% Natriumkarbonatlösung zur Phenylketooxybuttersäure gelangten.

$$C_{10}H_9BrO_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + HBr.$$

Zufällig hat dieser Körper bei derselben empirischen Formel denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Es

1) Ber. 25. 2560.

dürfte aber kaum anzunehmen sein, dass in diesem Falle eine derartige schwer zu erklärende Umlagerung stattfinden könnte.

Darstellung des γ-Brom-α-phenylacetessigesters und Umwandlung in α-Phenyltetronsäure.

20,6 gr α-Phenylacetessigester wurden in dem etwa gleichen Volumen Chloroform gelöst und hiezu unter Wasserkühlung allmählich 16 gr Brom in Chloroformlösung gegeben. Man liess 24 Stunden stehen und entfernte dann die Bromwasserstoffsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser. Analysenrein konnte der γ-Bromester nicht erhalten werden, da er sich schon beim Abdunsten des Chloroforms im Luftstrom, oder im Vakuum teilweise in sein Lakton umwandelt. Vollständig wird die Umwandlung im Vakuum bei 32°, bei gewöhnlichem Druck bei 63° unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung.

Zur Reindarstellung des Laktons wurde der auf obige Weise erhaltene γ-Bromester ohne weitere Reinigung 30 Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, wobei er allmählich nahezu vollständig in Lösung ging. Geringe Mengen eines öligen Rückstandes wurden mit Wasserdämpfen weggeblasen. Beim Erkalten der filtrierten wässrigen Lösung krystallisierte die 1Phenyltetronsäure in weissen Nadeln aus.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, mässig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in Nadeln, aus verdünntem Alkohol in Blättchen und aus Essigäther in aus Nadeln zusammengesetzten Krusten. Die wässrige Lösung rötet Lakmuspapier. Eisenchlorid erteilt der alkoholischen Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in braunrot umschlägt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 254°. Die Ausbeute betrug c. 90 %.

0,1849 gr Substanz gaben 0,4626 CO_2 und 0,0728 H_2O

0,1260 gr Substanz gaben 0,3168 CO_2 und 0,0524 H_2O

Ber.		Gef. I	II
68,18 %	C	68,24 %	68,56 %
4,55 %	H	4,44 %	4,66 %

Titration mit $\frac{Ba(OH)_2}{2}$. Lösungsmittel verdünnter Alkohol; Indikator Phenolphtalein.

0,1608 gr Substanz brauchten 9,13 ccm $^1/_{10}$ $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ Ber. 9,13 ccm $^1/_{10}$ KOH.

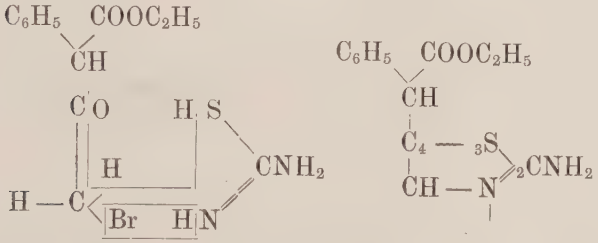
Spaltung der α-Phenyltetronsäure mit Barytwasser.

10 gr der α-Phenyltetronsäure wurden in einer Kupferblase mit 80 gr Baryumhydroxyd, die in 250 ccm Wasser gelöst waren 30 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lauge wurde gelb. Aus der kochenden Lauge wurde das Baryum mit heisser Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Beim Erkalten der eingedampften Lösung schied sich Phenylessigsäure mit dem Schmelzpunkt 76° aus.

Die Mutterlauge wurde mit Kalkwasser bis zur Neutralisation versetzt. Dabei schied sich glykolsaures Calcium ab, das umkrystallisiert und lufttrocken analysiert wurde.

$C_4H_6O_6Ca + 3H_2O$ 0,2143 gr Substanz gaben 0,1188 gr $CaSO_4$ = 0,0349 Ca Ber. 16,40% Gef. 16,28%.

Kondensation des γ-Brom-α-phenylacetessigesters mit Thioharnwasserstoff zu 2 Aminothiazol 4 phenylessigester.



2,8 gr des rohen γ-Bromacetessigesters wurden unter Zugabe von Eisstückchen mit wenig Wasser und 1,6 gr Thioharnstoff (2 Mol.) durchgeschüttelt. Dabei ging der grösste Teil in Lösung, welche stark saure Reaktion annahm. Eine geringe Menge blieb als gelbrotes zähes Oel ungelöst. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt. Aus der filtrierten Lösung fällt Ammoniak ein gelbes Oel aus, das beim Reiben rasch erstarrte. Umkrystallisiert aus kochendem Wasser und dann nochmals aus Aether, erhielt man den Aminothiazolphenylessigester in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Die Ausbeute betrug 48%

0,1104 Substanz gaben 0,2423 CO_2 und 0,0528 gr H_2O
0,1045 gr Substanz gaben 0,0940 $BaSO_4$
0,1672 gr „ „ 16,2 ccm N (722 ccm 14°)

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$

Ber.	59,92%	C	Gef. 59,91%	C
	5,34%	H	5,39%	H
	10,68%	N	10,85%	N
	12,21%	S	12,25%	S

α-Bromphenylacetessigester in derselben Weise mit Thioharnstoff behandelt blieb fast völlig ungelöst. Aus der wässrigen Lösung konnten Spuren eines schwefelhaltigen Körpers isoliert werden, der sich mit dem oben beschriebenen Thiazolderivat als identisch erwies. Es enthielt also der rohe angewandte α-Brom-α-phenylacetessigester geringe Mengen seines γ-bromsubstituierten Isomeren.

Zur Kenntnis der Diazoamidoverbindungen.

Theoretischer Teil.

Wird Magnesiumpulver mit einer vollkommen trockenen ätherischen Lösung eines aliphatischen oder aromatischen Halogenalkyls in Berührung gebracht, so tritt unter Erwärmung Reaktion ein, das Metall geht in Lösung und es entsteht eine Magnesiumhalogonalkylverbindung von der Zusammensetzung $(C_nH_{2n} + 1)\,MgX$ od. $(C_6H_5)MgX$.

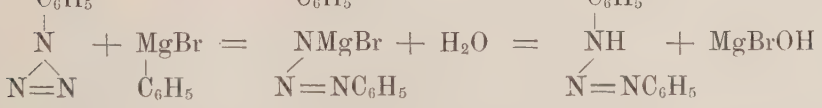
Diese Organomagnesiumverbindungen wurden im Jahre 1900 von V. Grignard [1]) entdeckt.

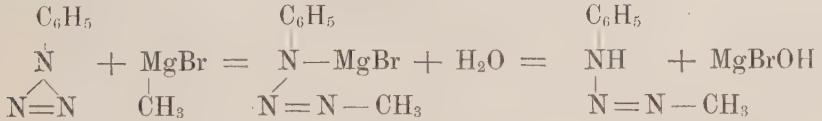
Seither haben sich aus ihnen schon zahlreiche Synthesen aufbauen lassen. Mit Aldehyden und Ketonen gelangt man durch sie zu sekundären bezw. tertiären Alkoholen, mit Kohlendioxyd und Kohlensäurederivaten zu Säuren. Aus Estern können ebenfalls tertiäre Alkohole erhalten werden. Ferner reagieren sie mit Nitrilen, Säurechloriden und Säureanhydriden und anderen.

Vor kurzem nun hat O. Dimroth [2]) eine Synthese gefunden, durch die man mit Hilfe dieser Magnesiumhalogenalkyle leicht zu Diazoamidoverbindungen gelangen kann.

Durch Kondensation von Phenylmagnesiumbromid mit Diazobenzolimid stellte er das Diazoamidobenzol und aus Methylmagnesiumjodid und Diazobenzolimid das Diazomethananilid dar.

Die Reaktion verläuft folgendermassen





Peter Griess [3]) der Entdecker der Diazoamidoverbindungen

1) Compt. rend. 130. 1322.
2) Ber. 36. 909.
3) Ber. 7. 1618.

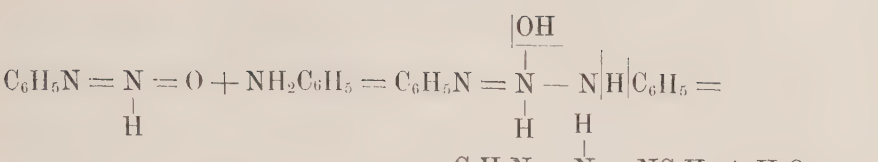
fand schon vor langer Zeit, dass gemischte Diazoamidoverbindungen, die ihrer Entstehung nach für isomer gehalten werden sollten identisch sind.

So erhielt er z. B. bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Diazobenzolnitrat denselben Körper, wie bei der Einwirkung von Anilin auf p-Diazotoluolnitrat, während man im ersten Falle eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5N=N-NHC_6H_4CH_3$ und aus den beiden letzteren eine solche von der Konstitution $CH_3C_6H_4N=N-NHC_6H_5$ erwarten müsste.

$$C_6H_5N=N-NO_3+C_7H_7NH_2=C_6H_5N=N-NHC_7H_7$$
$$C_7H_7N=N-NO_3+C_6H_5NH_2=C_7H_7N=N-NHC_6H_5$$

Griess suchte diese Identität damit zu erklären, dass er den Diazoamidoverbindungen eine symmetrische Formel mit fünfwertigem Stickstoff gab

$$C_6H_5=N=N=N=C_6H_5.$$
$$\quad\quad\quad

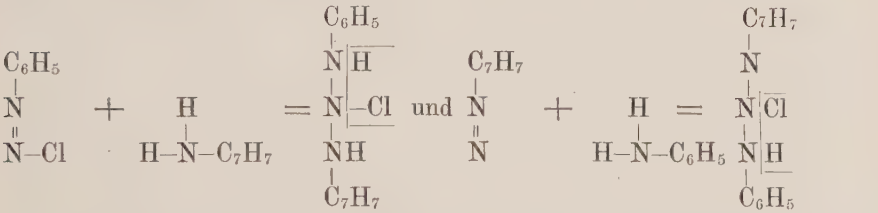


Abgesehen davon, dass bei den Diazoniumverbindungen nach den neuesten Untersuchungen von Bamberger und Hantzsch die Struktur $C_6H_5N\underset{X}{|}N$ mit einem fünfwertigen Stickstoffatom angenommen werden muss, ist die Formulierung auch deshalb nicht angängig, weil eine ihr analoge Reaktion mit sekundären Aminen nicht stattfinden könnte. Diese geben aber mit Diazoniumsalzen Diazoamidoverbindungen, die sich genau so verhalten, wie die aus primären Aminen.

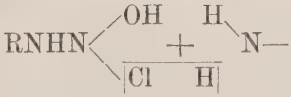
Auch kommt ihren Kondensationsprodukten mit Phenylisocyanat, sowie ihren Methylierungsprodukten und anderen nicht diese Konstitution zu.

V. Meyer [1]) nimmt für die Diazoamidoverbindungen das übliche Schema von Kekulé an $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$.

Er denkt sich die Bildung der Diazoamidoverbindungen in zwei Phasen verlaufend. Zuerst lagert sich das Amin unter Lösung der Doppelbindung an das Diazoniumsalz an. Dabei entsteht auf beiden Wegen ein und dasselbe Additionsprodukt, das unter Säureabspaltung denselben Diazoamidokörper liefert.



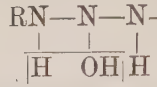
H. Goldschmidt [2]) setzt gleichfalls die Bildung eines Zwischenproduktes voraus. Nimmt man an, das Diazoniumchlorid sei in wässeriger Lösung als $RNHN\langle^{OH}_{Cl}$ enthalten, so würde man mit einem Amin R^1NH_2 ein Zwischenprodukt erhalten von der Zusammensetzung



1) Ber. 14 2448 und Meldola und Streatfield Ber. 19. 3151 und Schraube und Fritsch Ber. 29. 290.

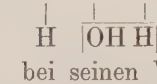
2) Ber. 21. 1019.

welches durch Wasserabspaltung in eine Diazoamidoverbindung übergehen würde



Denselben Zwischenkörper aber erhält man auch, wenn man ein Diazoniumchlorid $R^1NHN\langle^{OH}_{Cl}$ auf ein Amin RNH_2 einwirken lässt.

Bei eindeutiger Wasserabspaltung entsteht hieraus die identische Diazoamidoverbindung.



O. Dimroth liess bei seinen Versuchen zu der ätherischen Lösung des Magnesiumhalogenalkyls eine vollständig trockene ätherische Lösung von Diazobenzolimid zutropfen und zerlegte das hiebei entstandene Magnesiumsalz mit Wasser. Bei dieser Reaktion ist eine Anlagerung nach der Theorie von V. Meyer unmöglich. Ebensowenig kann es sich um die Bildung eines Zwischenproduktes handeln, das mit der Goldschmidtschen Annahme Aehnlichkeit hätte, da die Anwesenheit von Wasser, Alkohol, Säuren und ähnlichen Verbindungen bei der Reaktion ausgeschlossen ist.

Es war deshalb von Interesse zu ermitteln, ob man mittels dieser Synthese bei gemischten Diazoamidoverbindungen zu Isomeren gelangen kann, wenn man sie auf zwei Wegen darstellt, wenn man also z. B. Phenylmagnesiumbromid mit Diazotoluolimid oder Tolylmagnesiumbromid mit Diazobenzolimid reagieren lässt, oder ob man auch hier wieder identische Verbindungen erhält.

Zu diesem Zwecke wurden ausser den eben erwähnten Kondensationen noch weitere Versuche gemacht mit Diazobenzolimid und α-Naphtylmagnesiumbromid einerseits und Diazoan-α-phtalinimid und Phenylmagnesiumbromid andererseits, ferner wurden Diazobenzolimid mit p-Phenetylmagnesiumbromid und Diazo-p-phenetolimid mit Phenylmagnesiumbromid kondensiert und endlich Diazobenzolimid mit o-Anisylmagnesiumjodid und Diazo-o-anisolimid mit Phenylmagnesiumbromid.

Man erhielt jedoch auf beiden Wegen stets identische Verbindungen, und zwar sind den von mir dargestellten Körpern folgende Konstitutionen zuzuschreiben:

$C_{10}H_7N = N - NHC_6H_5$
$C_6H_5N = N - NHC_6H_4OC_2H_5$
$OCH_3C_6H_4N = N - NHC_6H_5$.

In einigen Fällen zeigten die nach beiden Methoden dargestellten Diazoamidoverbindungen zuweilen geringen Unterschied in der Farbe, doch ist dieses Argument zu unsicher, um darauf die Behauptung einer Isomerie gründen zu können. Bei den Kondensationen von Diazobenzolimid mit o-Anisylmagnesiumjodid und Diazo-o-anisolimid und Phenylmagnesiumbromid erhielt man zwar zwei Verbindungen, die nicht unerheblich von einander unterschieden schienen. Während man die eine derselben, allerdings erst nach der Reinigung über ihr Silbersalz in fester Form isolieren konnte, gelang es bei der zweiten Verbindung auch nach dieser Reinigungsmethode nicht, sie in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Es ist jedoch nicht ratsam, diese Verschiedenheit als Isomerie auszulegen, da anzunehmen ist, dass schon geringe Verunreinigungen die Krystallisation dieser Verbindungen verhindern konnte, wie ja auch die in fester Form isolierte Verbindung nur sehr schwer krystallisiert erhalten werden konnte.

Auch bei den Silbersalzen dieser beiden Verbindungen zeigte sich unter dem Mikroskop eine kleine Verschiedenheit der Krystallformen, dagegen erhielt man aus den methylalkoholischen Lösungen der Diazoamidoverbindungen mit methylalkoholischem Kali [1]) Niederschläge, die gleich krystallisiert waren.

In ihrem Verhalten gegen Phenylisocyanat erwiesen sich beide Verbindungen als identisch. Sie bildeten zwei Diazoharnstoffe, die sich mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte einheitlich spalten liessen.

Die Konstitution der Diazoamidoverbindungen.

Die Identität der vorliegenden Diazoamidoverbindungen erwies sich meistens schon aus ihren gemeinsamen Schmelzpunkten hauptsächlich aber in ihrem Verhalten gegen Säuren und gegen Phenylisocyanat.

Nölting und Binder [2]) suchten die Konstitution der Diazoamidoverbindungen unter anderem auch durch deren Spaltung mit heissen verdünnten Säuren aufzufinden.

1) Schraube Ber. 30. 1399.
2) Ber. 20. 3005.

Dabei zerfällt das in erster Phase entstandene Diazoniumsalz in Stickstoff und das betreffende Phenol.

Hiebei verhielten sich jedoch die Verbindungen immer wie ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen, indem die Spaltung stets nach zwei Richtungen verlief.

Sie erhielten z. B. aus Tolyldiazoamidobenzol neben Stickstoff vier Spaltungsprodukte, nämlich Phenol und Toluidin und Kresol und Anilin

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N=N\text{-}NHC_7H_7 \\ OH \qquad\qquad H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5NH\text{-}N=N\text{-}C_7H_7 \\ H \qquad\qquad OH \end{array}$$

Griess [1]), Schraube [2]) und Hantzsch [3]) haben bei den Diazoamidoverbindungen eigentümliche Wanderungen beobachtet. Letzterer fand z. B., dass bei blosser Berührung von Diazobenzolchlorid und Bromanilin zum Teil Bromdiazobenzolchlorid und Anilin entstehen

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_4BrNH_2 \rightleftarrows C_6H_4BrN_2Cl + C_6H_5NH_2.$$

Es ist nun, da ja alle chemischen Vorgänge durch Erhöhung der Temperatur eine sehr erhebliche Beschleunigung erfahren, von vornherein vorauszusehen, dass bei der von Nölting und Binder angewandten Arbeitsmethode solche Wanderungen eine grosse Rolle spielen werden. Selbst wenn also eine Diazoamidoverbindung durch Säuren zunächst eine ganz einheitliche Spaltung erleiden würde, wäre als Folge dieser Diazowanderung schliesslich ein Gemenge zweier Phenole und zweier Amine zu erwarten. Das Resultat von Nölting und Binder, dass bei der Zerlegung gemischter Diazoamidoverbindungen stets die zwei möglichen Phenole und Amine nebeneinander erhalten werden, lässt sich auf diese Weise zwanglos erklären.

Es würden also folgende Vorgänge sich nach- und nebeneinander abspielen

$$\text{I.}\quad RN=N-NHR_1 + HCl = RN_2Cl + R_1NH_2$$

$$\text{II.}\quad RN_2Cl + R^1NH_2 \rightleftarrows R^1N=NCl + RNH_2$$

$$\text{III.}\quad RN_2Cl + H_2O = N_2 + ROH + HCl$$

$$\text{IV.}\quad R^1N_2Cl + H_2C = N_2 + R^1OH + HCl.$$

Es wurde versucht, ob nicht die Aufspaltung der Diazoamido-

1) Ber. 15. 2190.
2) Ber. 29. 278.
3) Ber. 30. 1412.

verbindungen durch Säuren bei 0° in einheitlicher Weise verliefe, wobei von der Voraussetzung ausgegangen wurde, dass bei niederer Temperatur die Wanderung der Diazogruppen weniger rasch verliefe und daher zurückktrete. Tatsächlich werden die von mir untersuchten Diazoamidokörper von Salzsäure bei 0° rasch zerlegt und ausschliesslich in einem Sinne.

Zur Isolierung der Spaltungsprodukte wurde dabei so verfahren, dass die saure Lösung, welche Diazoniumverbindung neben Amin enthielt in alkalische β-Naphtollösung gegeben wurde. Die Diazoverbindung wurde also in Form ihres β-Naphtolazofarbstoffs identifiziert. Aus der Mutterlauge konnte das Amin durch Wasserdampfdestillation erhalten werden.

Auf diese Weise wurde aus dem Diazoamidobenzolnaphtalin, Anilin und Diazonaphtalinchlorid erhalten, woraus sich für die Diazoamidoverbindung die Konstitution $C_{10}H_7N = N—NHC_6H_5$ ergibt. Aus dem Diazoamidophenetolbenzol erhielt man p-Phenetidin und Diazobenzolchlorid, was der Konstitution $C_6H_5N = N—NHC_6H_4OC_2H_5$ entspricht. Die Spaltungsprodukte waren dieselben ob das Diazoamidobenzolnaphtalin aus Diazobenzolimid und Naphtylmagnesiumbromid oder aus Diazonaphtalinimid und Phenylmagnesiumbromid hergestellt war. Dasselbe gilt beim Diazoamidophenetolbenzol, ein Beweis für die Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Diazoamidoverbindungen. Das feste Diazoamidobenzol-o-anisol liess sich ebenfalls einheitlich spalten in Anilin und Diazo-o-anisolchlorid, wonach ihm die Zusamensetzung $C_6H_4(OCH_3)N = N—NHC_6H_5$ zukommt.

Bei der aus Phenylmagnesiumbromid und Diazo-o-anisolimid erhaltenen harzigen Substanz, die die Diazoamidoverbindung unkrystallisiert enthält, schlug diese Aufspaltung fehl. Die Säure färbte sich bei der Berührung mit der Substanz sofort violettrot, während letztere noch weiter zu verharzen schien. Dies lässt auf eine Umlagerung in das Benzolaminoazoanisol schliessen, die die feste Verbindung in organischen Lösungsmitteln mit Säuren ebenfalls erleidet.

M. Goldschmidt[1]) erblickt in der Kondensation der Diazoamidoverbindungen mit Phenylisocyanat eine Reaktion mit der die Struktur dieser Verbindungen aufgefunden werden kann, da bei ihr eine Umlagerung durch Anlagerung z. B. der Elemente des Wassers an die Doppelbindung ausgeschlossen ist.

1) H. Goldschmidt und Holm Ber. 21. 1016; H. Goldschmidt und Molinari Ber. 21. 2557.

Die Kondensation führt zu Diazoharnstoffen, deren Konstitution sich durch Spaltung mit Säuren bestimmen lässt.

Goldschmidt führte diese Spaltung durch Kochen mit verdünnten Säuren aus.

Eine Diazoamidoverbindung $RNHN{=}N{-}R^1$ vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu

$$\begin{array}{c} R{-}N{-}N{=}N{-}R^1 \\ \diagup \\ C{=}O \\ \diagdown \\ NHC_6H_5 \end{array}$$

die Zersetzung mit Säuren verläuft dann nach der Gleichung

$$\text{I. } \begin{array}{c} RN{-}N{=}NR^1 \\ \diagup \\ C{=}O \\ \diagdown \\ NHC_6H_5 \end{array} + HCl = \begin{array}{c} RNH \\ \diagup \\ C{=}O \\ \diagdown \\ NHC_6H_5 \end{array} + R^1N{=}N{-}Cl$$

$$\text{II. } R^1N{=}NCl + H_2O = R^1OH + N_2 + HCl.$$

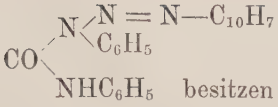
Diese Zerlegung ist jedoch mit einer Nebenreaktion verbunden. Beim Kochen dieser Harnstoffe mit Säuren spaltet sich nämlich teilweise Phenylisocyanat ab, welches mit Wasser Diphenylharnstoff gibt.

Diese Nebenreaktion stört natürlich den Einblick in den Verlauf des Prozesses.

Goldschmidt suchte diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen, dass er die Spaltung in saurer Lösung mit Wasserdämpfen ausführte, wobei das sich abspaltende Phenylisocyanat sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte und erst in der Vorlage den Diphenylharnstoff bildete, während der andere Harnstoff in der Retorte zurückblieb.

In den vorliegenden Fällen wurde nun versucht, ob sich diese Aufspaltung nicht glatter ausführen lasse, wenn man sie bei niederer Temperatur ausführt. Dabei hat sich gezeigt, dass sich diese Diazoharnstoffe mit ätherischer und noch besser mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte ohne die Diazoverbindung zu zerstören in einer Richtung in Diazoniumchlorid und einen Harnstoff zerlegen lassen. Die Spaltung verläuft fast quantitativ. Zur Charakterisierung der Spaltungsprodukte wird die alkoholische saure Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich der Harnstoff ausscheidet, während die Diazoniumverbindung in Lösung geht und als β-Naphtolazofarbstoff identifiziert wird.

Benzoldiazoamidonaphtalin gab einen Harnstoff der in Naphtalindiazoniumchlorid und Diphenylharnstoff zerlegt wird, also die Konstitution



besitzen muss.

Demnach kommt der Diazoamidoverbindung die Formel: $C_{10}H_7N = N—NHC_6H_5$ zu.

Spaltung der Diazoamidoverbindung mit Salzsäure und Kondensation mit Phenylisocyanat führen also zu derselben Formel. Dasselbe Resultat ergab sich bei den andern von mir untersuchten Diazoamidoverbindungen.

Versuche, schon die Magnesiumverbindungen, die man durch Kondensation der Magnesiumhalogenalkyle mit Diazoimiden in schönen Krystallen erhielt, mit Phenylisocyanat zu kondensieren, um bei diesen eine etwaige Isomerie zu konstatieren, führten zu keinen krystallisierten Verbindungen.

Während nun diese Synthese zur Darstellung der Diazoamidoverbindungen, nicht wie man hätte erwarten können zu isomeren Verbindungen geführt hat, sind mittels derselben doch Verbindungen erhalten worden, deren Darstellung nach der Griess'schen Synthese nicht gelang. So erhält man z. B. aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtylamin nicht die Diazoamidoverbindung, sondern sofort die Amidoazoverbindung das Benzolazo-α-Naphtylamin. Man nahm bisher an, dass dieser Körper nicht in einer Phase entstehe, sondern, dass sich zunächst als intermediäres Zwischenprodukt doch die Diazoamidoverbindung bilde, die sich dann erst in zweiter Phase in die Aminoazoverbindung umlagere.

$$C_6H_5N_2Cl + C_{10}H_7NH_2 = C_6H_5N = N—NHC_{10}H_7 + HCl$$
$$C_6H_5N = N—NHC_{10}H_7 = C_6H_5N = N—C_{10}H_6NH_2.$$

Das Benzoldiazoamidonaphtalin ist nun aus Diazobenzolimid und α-Naphtylmagnesiumbromid herstellbar. Ist es richtig, dass diese Diazoamidoverbindung Zwischenprodukt bei der Synthese von Benzolazonaphtylamin aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtylamin ist, so müsste sie unter den Bedingungen dieser Synthese, d. h. also bei niederer Temperatur in Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure sich in die Amidoazoverbindung umlagern.

Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Diazoamidoverbindung wird vielmehr von Essigsäure nicht angegriffen, von Salzsäure dagegen, wie schon erwähnt in Naphtalindiazoniumchlorid und Anilin gespalten. Daraus folgt also, dass das Benzoldiazoniumnaphtalin

ein intermediäres Produkt bei der Darstellung von Benzolazo-α-naphtylamin nicht sein kann.

Auch wurde vergeblich versucht, bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α-Naphtylamin oder bei der Einwirkung von Diazo-α-naphtalinchlorid auf Anilin eine Diazoamidoverbindung zu isolieren.

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst versucht, das Zwischenprodukt aus saurer Lösung zu fassen, indem man die Reaktion zu unterbrechen suchte.

Man liess eine salzsaure bezw. eine essigsaure mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzte Lösung von Diazobenzolchlorid und eine molekulare Lösung von salzsaurem Naphtylamin 5 Minuten lang auf einander einwirken und suchte nach möglichst schnellem Absaugen und Auswaschen des entstandenen Niederschlags in diesem die Diazoamidoverbindung nachzuweisen. Derselbe wurde in Aceton gelöst und diese Lösung mit Silbernitrat behandelt, wobei jedoch kein Silbersatz ausfiel.

Bei den Versuchen, die Diazoaminoverbindung in alkalischer Lösung herzustellen, wurden die wässrigen Lösungen der neutralen festen Diazosalze verwandt, die nach der Methode von Knoevenagel [1]) dargestellt wurden.

Diese Lösungen gaben mit einer alkalisch alkoholischen Lösung der entsprechenden Amine, die Aminoazoverbindung.

Eine wässrige Lösung von Diazonaphtalinchlorid wirkte auf Anilin, das in wässrigem Alkali suspendiert war unter Bildung eines braunen Niederschlags ein, der sich jedoch nach kurzer Zeit unter lebhafter Gasentwicklung und Verharzung zersetzte. Als man den Niederschlag sofort ausätherte, blieb nach Verdunsten des Aethers eine harzige Masse zurück, die keine Diazoamidoverbindung enthielt.

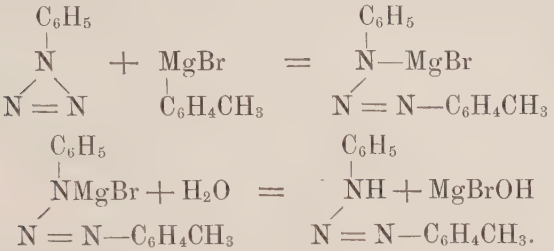
Weitere Versuche die Diazoamidoverbindung zu fassen wurden in Pyridinlösung gemacht, indem die festen Diazochloride in Pyridin gelöst, zu den Lösungen der Amine in Pyridin gegeben wurden.

Schliesslich gab man zu der Pyridinlösung des Amins Silbernitrat, um die auf Zusatz der Diazochloride etwa intermediär entstehenden Diazoamidoverbindungen sofort in ihr Silbersalz überzuführen, aber auch diese Versuche liessen keine Diazoamidoverbindung erkennen.

1) Ber. 23. 2994; Ber. 28. 2053.

Experimenteller Teil.

Kondensation von p-Tolylmagnesiumbromid und Diazobenzolimid.



18 gr p-Bromtoluol, das nach der Sandmeyerschen Reaktion aus p-Diazotoluolsulfat und Kupferbromür dargestellt worden war, wurden in 35 gr absoluten Aethers unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit gelöst und der Lösung 2,4 gr Magnesiumpulver zugegeben. Die Reaktion, die unter Zufügung eines Körnchens Jod, durch Einstellen in warmes Wasser eingeleitet wurde, dauerte nachher unter Selbsterwärmung fort. Die Lösung trübte sich sobald die Reaktion begonnen hatte. Nach Aufhören der ersten stürmischen Reaktion wurde das Gemisch noch während einer Stunde zum Sieden erwärmt. Das Magnesium war dann zum grössten Teil gelöst. Nach dem Erkalten wurden unter Kühlung 11,9 gr im Vakuum destillierten Diazobenzolimids, die in gleichen Teilen absoluten Aethers gelöst waren, durch den Rückflusskühler tropfenweise zugegeben.

Es trat sofort lebhafte Reaktion ein unter intensiver Rotfärbung. Nach einigem Stehenlassen in Eis schieden sich schöne rote Nadeln aus von der Farbe des Kaliumdichromats, die jedoch nicht analysiert werden konnten, da sie sehr hygroskopisch waren und sich infolgedessen an der Luft rasch verfärbten und zersetzten. Auch beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure trat Zersetzung ein.

Die Krystalle wurden in Aether gelöst und diese Lösung langsam unter Umrühren in eine mit Eisstücken versetzte ammoniakalische Chlorammoniumlösung eingegossen, wobei die Farbe sofort in Gelb umschlug, während das Magnesiumbromid und ungelöst gebliebenes Magnesium sich in der Chlorammoniumlösung auflösten.

Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde verdunstet und die zurückgebliebene mit etwas überschlüssig angewandtem p-Bromtoluol durchtränkte Diazoamidoverbindung auf Tonteller gestrichen.

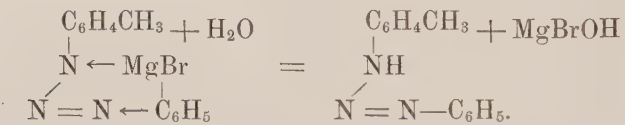
Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt man die Verbindung in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Aus alkoholischem Schwefelammonium [1]) krystallisierte sie in gelbbraunen glänzenden Nadeln, die zu konzentrischen Krusten vereinigt waren.

Sie waren löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute betrug 14,8 gr = 70% des angewandten Diazobenzolimids.

0,2130 gr Substanz gaben 37,9 ccm N (734 mm 16°) Ber. 19,90% N Gef. 20,08% N $C_{13}H_{13}N_3$.

Kondensation von Phenylmagnesiumbromid und Diazo-p-toluolimid.



16 gr Brombenzol wurden in derselben Weise und unter denselben Bedingungen wie oben mit 2.4 gr Magnesium und 13,3 gr Diazo-p-toluolimid gekuppelt, und die erhaltene Magnesiumverbindung mit Wasser zersetzt.

Die Reaktionen verliefen vollkommen gleich, wie bei der Kuppelung von p-Bromtoluol mit Diazobenzolimid. Die beiden Kondensationen wurden nebeneinander ausgeführt.

Die Magnesiumverbindungen hatten dieselbe Farbe und mit der Lupe betrachtet dieselbe Krystallform.

Das erhaltene Benzol-p-diazoamidobenzol war grünlichgelb, zeigte aber sonst dieselben Eigenschaften, wie das aus den entsprechenden Komponenten erhaltene p-Toluoldiazoamidobenzol.

Die Ausbeute betrug 14,4 gr = 68,2% des angewandten p-Diazotoluolimids.

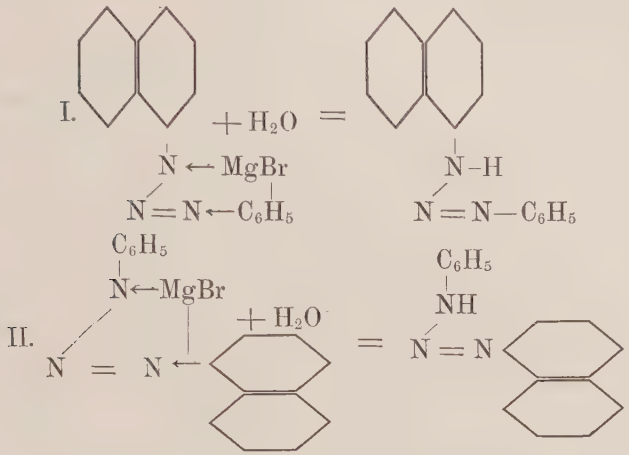
0,1976 gr Substanz gaben 35,6 ccm N (728 mm 16°) $C_{13}H_{13}N_3$ Ber. 19,90% Gef. 19,70%.

Vergleichende Krystallisationsversuche der beiden Präparate aus Alkohol und Ligroin ergaben dieselben Krystallformen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Beide zeigten sich identisch mit dem aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin oder aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin hergestellten Benzoldiazo-p-aminotoluol.

1) A. Bernthsen und A. Goske Ber. 20. 928.

Kondensation von Phenylmagnesiumbromid und Diazo-α-Naphtalinimid und von α-Naphtylmagnesiumbromid und Diazobenzolimid.



Diazo-α-Naphtalinimid.

$C_{10}H_7N_3$.

Das nach E. Fischer[1]) aus a-Naphtylamin dargestellte α-Naphtylhydrazinchlorhydrat wurde noch feucht mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in einer Kältemischung mit der annähernd berechneten Menge Natriumnitrit nitrosiert, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte. Die Nitrosoverbindung, welche sich in graubraunen Flocken ausschied, wurde durch Zusatz von 2 Molekülen konzentrierter Salzsäure in das Imid übergeführt. Dasselbe fiel als brauner flockiger Niederschlag aus, der beim Absaugen zu einer schwarzen schmierigen Masse zusammenfloss. Diese wurde in Aether gelöst, letzterer abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert.

Es ging ein gelbes, schnell braun werdendes Oel über, während in der Retorte eine schwarze harzige Masse zurückblieb. Das Oel destillierte im Vakuum noch nicht bei 125° und wurde wegen der Explosionsgefahr nicht weiter erhitzt, sondern versucht das Präparat durch dreimalige Wasserdampfdestillation möglichst rein zu erhalten.

Bei der letzten Destillation war das den Kühler im oberen Teil beschlagende Oel beinahe farblos, wurde aber schnell gelb und dann braun.

1) Annal. 232. 236.

Von einer Analyse wurde abgesehen. Es hatte charakteristischen betäubend aromatischen Imidgeruch, war löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. In Eis erstarrte es, zerfloss aber sofort wieder bei gewöhnlicher Temperatur.

Beide Kondensationen wurden nebeneinander ausgeführt und zwar einerseits aus 8 gr Brombenzol, 1,2 gr Magnesium, 8,45 gr Diazo-α-naphtalinimid, andererseits aus 10,5 gr α-Bromnaphtalin, 1,2 gr Magnesium, 5,95 gr Diazobenzolimid.

Das α-Bromnaphtalin wurde durch Bromieren von Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Beide Magnesiumverbindungen krystallisierten in denselben schönen roten Nadelbüscheln, wurden aber an der Luft durch Wasseranziehung unter Zersetzung fast augenblicklich braun und matt, so dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Sie wurden in Aether gelöst und in eine mit Eis gekühlte ammoniakalische Chlorammoniumlösung eingegossen, wobei sofortige Zersetzung in die Diazoaminoverbindungen erfolgte, die im Aether gelöst blieben. Die gelbbraunen bezw. orangeroten getrockneten ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem Verdunsten des Aethers schwarzgrüne bezw. orangerote aus Nadeln bestehende Krusten, die mit Oel durchtränkt waren, von dem sie durch Pressen zwischen starkem Filtrierpapier befreit wurden.

Aus höher siedendem Ligroin umkrystallisiert, erhielt man sie in dunkeln missfarbenen Krusten. Durch Digerieren der kalten alkoholischen Lösung mit Schwefelammonium [1]) und nachheriges Ausfällen in viel Wasser, erhielt man jedoch feine braune bezw. orangerote Flocken, die nach nunmehrigem Umkrystallisieren aus höher siedendem Ligroin in schwarzgrünen resp. rotbraunen igelartig angeordneten harten Nadeln krystallisierten.

Die Diazoamidoverbindung aus Diazonaphtalinimid gab beim Zerreiben ein gelbgrünes, die aus Diazobenzolimid ein rotgelbes Pulver. Die alkoholische Lösung des ersteren war ebenfalls gelbgrün und die des letzteren rotgelb.

Während so das verschiedene Aussehen darauf zu deuten schien, dass die nach den beiden Darstellungsmethoden erhaltenen Diazoamidoverbindungen nicht identisch seien wies die Uebereinstimmung, welche die beiden Präparate in allen übrigen Eigenschaften besassen darauf hin, dass eine wesentliche Verschiedenheit doch nicht vorliegt und

1) A. Bernthsen und A. Goske Ber. 20. 928.

man muss deshalb die verschiedene Farbe durch eine unwesentliche nicht leicht zu entfernende Verunreinigung erklären.

Der Schmelzpunkt der beiden Präparate war derselbe und liegt bei 84—85°.

Neben einander ausgeführte vergleichende Krystallisationsversuche mit gleichen Mengen Lösungsmittel aus Ligroin und alkoholischem Schwefelammonium ergaben dieselben Krystallformen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Die Diazoamidoverbindungen waren leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol, weniger leicht in Gasolin, unlöslich in Wasser.

Die alkoholischen Lösungen färbten sich auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin erst nach Zusatz von Essigsäure intensiv orangerot. (Chrysoidinreaktoin.)

Die Ausbeute betrug mit Diazo-α-naphtalinimid 6,3 gr = 51%.

0,1210 gr der Substanz gaben 0,3440 CO_2 und 0,0595 H_2O.

0,1700 gr der Substanz gaben 26 ccm N (730 mm 18°).

$C_{16}H_{13}N_3$	Ber. 77,73% C	Gef. 77,54% C	
	5,27% H	5,56% H	
	17,00% N	17,09% N	

Die Ausbeute mit Diazobenzolimid betrug 18 gr = 56,6%.

0,2106 gr der Substanz gaben 32,4 ccm N (726 mm 17°).

$C_{16}H_{13}N_3$ Ber. 17,00% N Gef. 17,08% N.

Bei gewöhnlicher Temperatur lagern sie sich mit verdünnten Säuren, besonders in alkoholischer Lösung, unter Violettfärbung in Benzolamidoazo-α-naphtalin um; beim Kochen mit Säuren findet neben dieser Umlagerung eine Zersetzung in N, Anilin, α-Naphtylamin, Phenol und α-Naphtol statt.

In der Kälte werden sie von Salzsäure einheitlich unter Spaltung in Diazo-α-naphtalinchlorid und Anilin gelöst. Mit Phenylisocyanat kondensieren sie sich in ätherischer Lösung zu Diazonaphtyl-s-diphenylharnstoffen, die denselben Schmelzpunkt besitzen und sich in der Kälte mit alkoholischer oder ätherischer Salzsäure vollständig in Diphenylharnstoff und Diazo-α-naphtalinchlorid spalten.

Während sie also mit heissen Säuren sowohl nach der Formel

$$C_6H_5N = N—NH–C_{10}H_7$$

als auch nach der Formel

$$C_{10}H_9N = N—NH–C_6H_5$$

zu reagieren scheinen, kommt ihnen wegen ihres Verhaltens gegen kalte Säuren die Strukturformel

$$C_{10}H_7N = N—NHC_6H_5$$

zu, nach welcher auch die Kondensationsprodukte mit Phenylcyanat reagieren.

Von kalter Essigsäure werden sie nicht verändert, dagegen genügt in alkoholischer Lösung schon ein Tropfen Eisessig, um die Umlagerung in Benzolamidoazonaphtalin einzuleiten.

Auch beim Erwärmen mit wässriger Essigsäure ging die Umlagerung vor sich, die sofort durch den Farbenumschlag in Rot erkannt wurde. Beim Kochen mit Essigsäure findet ebenfalls Stickstoffentwicklung statt.

Diese Umlagerung in Aminazoverbindung findet jedoch nie glatt statt. Es scheiden sich immer nebenbei schwarze Harzmassen ab. Das salpetersaure Benzolazo-α-naphtylamin konnte nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in grasgrünen Nädelchen erhalten werden, die in Wasser und Aether unlöslich waren.

Darstellung der Silbersalze der Benzoldiazoamidonaphtaline.

In 1,20 gr der aus den verschiedenen Komponenten erhaltenen Benzoldiazoamidonaphtaline wurden in 100 ccm kalten Alkohols gelöst und den Lösungen tropfenweise eine möglichst konzentrierte ammoniakalische Silbernitratlösung (9.8 gr $AgNO_3$) zugegeben. Durch starkes Rühren erhielt man die Silbersalze, die augenblicklich als citronengelbe käsige Niederschläge ausfielen, in fein verteiltem Zustande. Sie wurden mit Alkohol öfters dekantiert, dann abgesaugt und mit Alkohol gut nachgewaschen. Die hellgelben Salze dunkeln beim Trocknen etwas nach und gaben hellbraune Pulver, die sich in Pyridin beim Erwärmen mit grüner Farbe lösten. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so fallen aus derselben dunkelgrüne mikroskopisch kleine konzentrisch angeordnete Nädelchen aus.

Beide Silbersalze besassen durchaus dasselbe Aussehen.

In Benzol und Aether sind sie selbst in frisch gefälltem Zustande, sehr schwer löslich, ebenso in Alkohol.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter plötzlicher Verpuffung bei 165—170°, nachdem sie vorher schwarz geworden.

Versuch der Acetylierung der Benzoldiazoaminonaphtaline.

Um weitere Anhaltspunkte für die Identität der beiden Diazoamidoverbindungen zu erhalten, wurde versucht dieselben zu acety-

lieren. Durch Erwärmung mit Essigsäureanhydrit lagerten sich dieselben jedoch sofort um. Zur Vermeidung dieser Umlagerung wurde die Acetylierung nach der Pyridinmethode mit Essigsäureanhydrid versucht. Dabei trat jedoch keine Reaktion ein, sondern ein sich ausscheidender Niederschlag erwies sich durch Schmelzpunkt und seine Spaltungsprodukte mit kalter Salzsäure als unveränderte Diazoaminoverbindung.

Spaltung der Benzoldiazoamidonaphtaline mit kochender Schwefelsäure.

Um möglichst viel Zersetzungsprodukte und weniger Aminoazoverbindung zu erhalten, wurde die kalte alkoholische Lösung der Diazoamidoverbindungen in die kochende Schwefelsäure eingetropft.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs war folgender Apparat nötig. Der Kochkolben in dem sich die verdünnte Schwefelsäure befand, wurde mit einem Vorstoss mit seitlicher Oeffnung so verschlossen, dass seine Einmündung gerade mit dem Korken abschloss. In der seitlichen Oeffnung wurde ein Rückflusskühler angebracht, der mit einem Eudiometer in Verbindung war. Oben mündete in den Vorstoss der Tropftrichter und die Zuleitung für Kohlensäure, die im Kippschen Apparat entwickelt wurde. Nachdem durch die Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate vertrieben war, wurde die alkoholische Lösung der Diazoamidokörper durch den Tropftrichter in die kochende Schwefelsäure eingetropft und der entweichende Stickstoff im Eudiometer aufgefangen.

0,4876 gr Substanz lieferten 30,4 ccm Stickstoff (733 mm 17°)

Ber. 11,9% Gef. 6,9%.

Das sind 58% der theoretischen Menge. Zur Bestimmung der übrigen Spaltungsprodukte wurden je 2 gr der Diazoamidoverbindungen für sich mit je 50 ccm verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht.

Hierauf wurde das Ganze mit Wasserdämpfen destilliert, wobei zuerst Phenol überging, das als Tribromphenol bestimmt wurde. Nach einiger Zeit destillierte α-Naphtol über, welches sich zum Teil im Kühler krystallisiert ausschied und dessen alkoholische Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung schöne orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 190° gab, ein Additionsprodukt des α-Naphtols mit Pikrinsäure, welches für ersteres charakteristisch ist.

Nach Vertreibung der Phenole wurde der Retorteninhalt stark alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdämpfen destilliert.

Das überdestillierende Anilin wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid als Acetanilid nachgewiesen, während das α-Naphtylamin durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, mit dem es einen blauen Niederschlag gab, charakterisiert wurde.

Die durch Umlagerung gebildete Aminoazoverbindung blieb mit einem festen schwarzen Harz in der Retorte zurück.

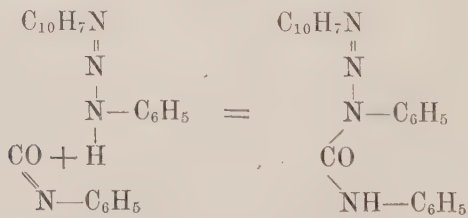
Spaltung der Benzoldiazoaminonaphtaline mit kalter Salzsäure.

Je 3 gr der beiden Diazoamidoverbindungen wurden zu möglichst feiner Verteilung in alkoholischer Lösung aus viel Wasser als feine Flocken ausgefällt und nach Entfernung des organischen Lösungsmittels mit wenig Wasser fein verrührt, und hierauf mit 50 ccm Doppelnormalsalzsäure in einer Kältemischung turbiniert. Nach Verlauf von einer Stunde war die Substanz fast vollständig gelöst. 0,4 gr blieben unverändert ungelöst.

Kalt filtriert erhielt man eine farblose langsam rötlich werdende Flüssigkeit. Diese wurde in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen, wobei letztere stets alkalisch gehalten wurde. Es fiel ein schöner roter Niederschlag aus, der aus Xylol in bronzeglänzenden Schüppchen krystallisierte und durch seinen Schmelzpunkt bei 288° und seine Schwerlöslichkeit in Alkohol als α-Naphtalinazo-β-naphtol charakterisiert wurde.

Man erhielt 2,1 gr von diesem Farbstoff, das sind 70% der gelösten Substanz. Die alkalische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Farbstoffs mit Wasserdämpfen destilliert und das hiebei übergehende Anilin durch den Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung nachgewiesen.

Kupplung der Benzoldiazoamidonaphtaline mit Phenylisocyanat.



Je 2,5 gr der Benzoldiazoamidonaphtaline wurden in 15 gr absoluten Aethers gelöst und den Lösungen unter sorgfältigem Aus-

schluss von Feuchtigkeit 1,2 gr Phenylisocyanat zugegeben. Nach kurzem Stehen begannen sich die Diazonaphtyl-s-diphenylharnstoffe an den Wandungen der Gefässe in sternförmig angeordneten gelben Nädelchen auszuscheiden. Nach vierstündigem Stehen wurden dieselben durch öfteres Auswaschen mit Aether und Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroin in mikroskopisch kleinen, gelblich weissen Nädelchen erhalten, die sich zu einem sehr leichten lockeren Pulver zerreiben liessen, welches nach einiger Zeit nachdunkelte.

Die Verbindung war in Chloroform mit roter Farbe leicht löslich, die aber nach längerem Stehen mit dem Lösungsmittel in braun bis schwarz überging. Mit Ligroin fiel es aus der Chloroformlösung wieder aus, nach längerer Berührung mit den Flüssigkeiten wurde der ausgefallene Körper schwarz, schmierig. Aus Alkohol konnten die Harnstoffe nicht umkristallisiert werden, da sie sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung zersetzten.

Sie waren schwer löslich in Aether, Benzol, Ligroin und Alkohol.

2.5 gr der angewandten Diazoamidoverbindungen gaben 2 gr Harnstoff, das sind 53% Ausbeute.

Aus der Mutterlauge wurde noch ein unreiner Rückstand erhalten, der jedoch nicht weiter gereinigt wurde. Die beiden erhaltenen Diazoharnstoffe sahen vollständig gleich aus und hatten denselben Schmelzpunkt der bei 110° lag. Auch in ihrem Verhalten gegen alkoholische Salzsäure in der Kälte waren sie völlig identisch.

0,1103 gr der Substanz gaben 0,3034 CO_2 und 0,0526 H_2O

0,1174 gr Substanz gaben 15,8 ccm N (738 mm 22°)

$C_{23}H_{18}ON_4$	Ber	75,43% C	Gef. 75,02% C
		4,92% H	5,21% H
		15,30% N	14,89% N.

Spaltung der Diazonaphtyl-s-diphenylharnstoffe mit kalter Salzsäure.

$$C_{10}H_7N=N \quad \rightleftharpoons \quad Cl$$
$$+$$
$$N—C_6H_5 \leftarrow H=$$
$$CO$$
$$NH—C_6H_5$$
$$C_{10}H_7N=N—Cl + CO(NHC_6H_5)(NHC_6H_5).$$

Je 0,5 g der Substanzen wurden fein gepulvert und in 10 gr Alkohol suspendiert. Dazu wurden unter guter Kühlung 10 gr gesättigter alkoholischer Salzsäure gegeben und das Gemenge in einer Kältemischung unter öfterem Umschütteln 8 Stunden lang stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war sämtlicher Harnstoff in Lösung gegangen, worauf die Spaltung als beendigt angesehen wurde. Die grün gefärbte Lösung wurde unter Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei sich der Harnstoff in weissen Flocken ausscheidet. Er wurde kalt abfiltriert und das in Lösung gegangene Diazonaphtalinchlorid in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen. Es fiel ein schöner roter Niederschlag aus, der aus Xylol in bronzeglänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 228° krystallisierte und so als α-Naphtalinazo-β-naphtol erkannt wurde.

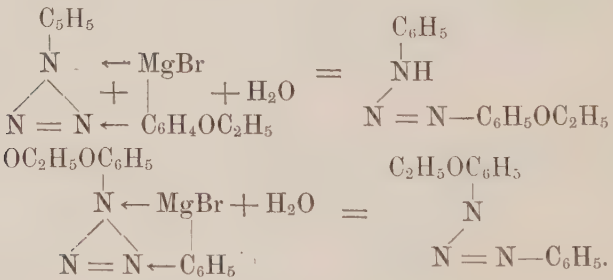
Der Harnstoff wurde aus Alkohol umkrystallisiert und charakterisierte sich durch seinen Schmelzpunkt bei 235° als Diphenylharnstoff.

0,5 gr Substanz gaben 0,4 gr Farbstoff und 0,26 gr Harnstoff. Die Spaltung war also fast quantitativ.

Mit ätherischer Salzsäure verlief die Spaltung in derselben Richtung.

0,5 gr Substanz gaben 0,38 gr Farbstoff und 0,25 gr Harnstoff.

Kondensation von p-Phenetylmagnesiumbromid mit Diazobenzolimid und von Phenylmagnesiumbromid mit Diazo-p-phenetolimid.



Diazo-p-phenetolimid.

41 gr p-Phenetidin wurden in 250 gr heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Turbinieren betreffs feiner Verteilung des sich in der Kälte ausscheidenden schwefelsauren p-Phenetidins langsam abgekühlt. Die durch Diazotieren erhaltene braune Lösung von Diazo-p-phenetolsulfat wurde schnell filtriert und derselben unter Umrühren in

Kältemischung eine Lösung von 70 gr Brom in Bromkaliumlösung zugegossen. Diazophenetolperbromid schied sich als Brei von orangegelben Blättchen aus, die in Aether und Wasser unlöslich waren.

Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde zu einem dicken Brei angerührt und unter starkem Umrühren in eine mit Eis gekühlte verdünnte Ammoniaklösung eingetragen.

Es entwickelten sich lebhaft Bromammoniumdämpfe, während sich das Perbromid unter Erwärmung zersetzte. Das gebildete Imid setzte sich als braunes dickes Oel ab, die obenstehende Flüssigkeit wurde abgehoben, das Imid ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers mit Wasserdämpfen destilliert.

Man erhielt ein gelbes Oel, das im Vakuum bei 22 mm bei 124°—126° als gelbes schnell rotbraun werdendes Oel destillierte.

Es besitzt betäubend aromatischen Imidgeruch, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute betrug 22 gr = 44%.

0,1450 gr Substanz gaben 34,1 ccm N (736 mm 24°).

$C_8H_9ON_3$ Ber. N 25,82%; Gef. 25,68%.

Das p-Bromphenetol wurde aus p-Phenetol in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Wasser durch Bromieren mit Brom dargestellt.

Die Ausführung der Kondensationen geschah in derselben Weise, wie beim p-Bromtoluol mit Diazobenzolimid, aus 4,3 gr p-Bromphenetol, 0,5 gr Magnesium, 2,38 Diazobenzolimid einerseits und aus 16 gr Brombenzol, 2,4 gr Magnesium 16,3 gr Diazophenetolimid andererseits.

Die Magnesiumverbindungen waren als schöne rote hygroskopische Nadeln ihrem Aussehen nach identisch.

Die Diazoamidoverbindungen schieden sich beim Zersetzen der Magnesiumverbindungen zum grössten Teil in schönen gelben Blättchen aus dem Aether aus. Der übrige Teil wurde nach dem Verdunsten des Aethers erhalten.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man die reinen Diazoamidoverbindungen in gleichen gelbbraunen Blättchen. Aus höher siedendem Ligroin krystallisierten sie in etwas dunkleren Blättchen.

Der Schmelzpunkt lag bei beiden Präparaten bei 113°.

In Aether, Benzol, Ligroin und Alkohol waren sie mit gelber Farbe löslich. In kalter Salzsäure lösen sie sich unter Spaltung in Diazobenzolchlorid und p-Phenetidin. Ebenso verläuft die Spal-

tung ihrer Kondensationsprodukte mit Phenylisocyanat einheitlich in Diazobenzolchlorid und p-Phenetylphenylharnstoff.

Es kommt demnach beiden Präparaten die Strukturformel

$$C_6H_5N = N—NH–C_6H_4OC_2H_5$$ zu.

0,1872 gr Substanz gaben 29,4 ccm (742 mm 22°)
0,1263 gr Substanz gaben 19,6 ccm (738 mm 20°)
$C_{14}H_{15}ON_3$ Ber. 17,42% N; Gef. I. 17,45%, II. 17,30%.

Spaltung der Benzoldiazoamidophenetole mit kalter Salzsäure.

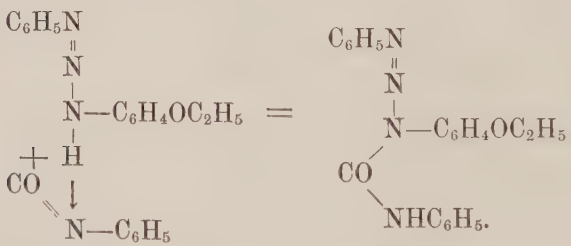
Durch Ausfällen der alkoholischen Lösungen mit viel Wasser erhielt man die beiden Verbindungen in feinst verteiltem flockigem Zustand. Nach Entfernung des organischen Lösungsmittels wurden je 1 gr derselben mit wenig Wasser angerührt und alsdann in Kältemischung mit 25 ccm Doppelnormalsalzsäure eine Stunde lang turbiniert. Nach Verlauf dieser Zeit war die Substanz fast vollständig gelöst. Der ungelöste Teil war unveränderte Diazoamidoverbindung.

Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der aus Alkohol in rotgoldglänzenden Nädelchen umkrystallisiert, durch seinen Schmelzpunkt 134° und Analyse als Benzolazo-β-naphtol charakterisiert wurde.

1 gr Substanz gaben 0,7 gr Farbstoff, das sind ca. 90% der Ausgangssubstanz.

0,1325 gr Substanz (Farbstoff) gaben 13,4 ccm N (739 mm 18°)
$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. 11,24% N; Gef. 11,36% N.

Kupplung der Benzoldiazoamido-p-phenetole mit Phenylisocyanat.



Je 1,6 gr der Diazoamidoverbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss jeder Feuchtigkeit in 15 ccm absoluten Aethers gelöst und der Lösung 0,8 gr Phenylisocyanat zugegeben.

Nach kurzem Stehen bildete die Lösung ein krystallinisches

Magma, bestehend aus feinen gelblichweissen Nädelchen, die abgesaugt und mit Aether gut gewaschen wurden.

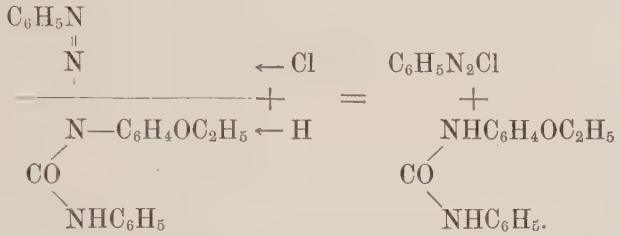
Aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert schienen beide Präparate in Aussehen und Schmelzpunkt, der bei beiden bei 115° lag, identisch.

Die Ausbeute betrug 2,0 gr = 90%.

0,1544 gr Substanz gaben 20,4 N (741 mm 15°)

$C_{21}H_{20}O_2N_4$ Ber. 15,55% N; Gef. 15,12% N.

Spaltung der Diazophenyl-s-phenetylphenylharnstoffe mit kalter Salzsäure.



1 gr des Harnstoffs wurden mit 10 ccm Alkohol fein suspendiert und in Kältemischung gekühlt. Dieser Mischung wurden 20 ccm gesättigter und gekühlter alkoholischer Salzsäure zugegeben, und das Ganze ca. 12 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen.

Nachdem aller Harnstoff in Lösung gegangen war, wurde die Spaltung als beendet angesehen. Man erhielt so eine klare rote Lösung, die in Eiswasser gegossen wurde. Hiebei schied sich der Harnstoff in weissen Flocken aus, die kalt abfiltriert wurden.

Die wässrige Lösung, die das Diazobenzolchlorid enthielt, wurde in eine alkalische β-Naphtollösung eingegossen, und der sich ausscheidende Azofarbstoff aus Alkohol umkrystallisiert. Es waren rotgoldglänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkt 134° deren Analyse mit dem Benzolazonaphtol übereinstimmte.

Der Harnstoff wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er hatte den Schmelzpunkt 187°. Seine Analyse stimmte auf Phenetylphenylharnstoff.

Die Spaltung verlief nahezu quantitativ.

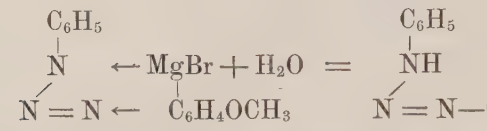
0,1824 gr des Azofarbstoffes gaben 18,6 ccm N (728 mm 16°)

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. 11,24%, Gef. 11,38%

0,1498 gr des Harnstoffs gaben 14,8 ccm N (730 mm 19°)

$C_{15}H_{15}O_2N_2$ Ber. 10,9%; Gef. 10,65%.

Kondensation von o-Anisylmagnesiumjodid mit Diazobenzolimid und Benzylmagnesiumbromid und Diazo-o-anisolimid.



Das Diazoanisolimid [1]) wurde wie Diazophenetolimid, aus Diazoanisolperbromid und Ammoniak dargestellt.

Die Ausbeute an Imid betrug 57%. Dasselbe war ein gelbbraunes, aromatisch, riechendes Oel, löslich in Aether und Alkohol. Im Vakuum destillierte es nicht unzersetzlich bei ca. 107° und wurde deshalb durch wiederholte Wasserdampfdestillation möglichst rein erhalten.

Das o-Jodanisol wurde nach der Sandmeyerschen Methode aus Diazo-o-anisolchlorid und Jodkalium erhalten.

Beide Kondensationen wurden nebeneinander ausgeführt. Sie verliefen genau wie die vorhergehenden. Angewandt wurden einerseits 13,8 gr Brombenzol, 1,92 gr Magnesium, 12 gr Diazoanisolimid, andererseits 11,7 gr Bromanisol, 1,2 gr Magnesium, 6 gr Diazobenzolimid.

Die Magnesiumverbindungen erhielt man in beiden Fällen nicht krystallisiert, sondern als zähe braunrote Massen, die in Aether suspendiert in die Chlorammoniumlösung gebracht wurden.

Mit nicht gekühltem Wasser zersetzten sie sich unter plötzlicher Erwärmung, Gasentwicklung und Verharzung.

Die ätherischen Lösungen der Diazoamidoverbindungen hinterliessen nach gutem Trocknen und Verdunsten des Aethers braunrote zähe Massen, die sich in Aether, Alkohol, Ligroin klar lösten.

Zur Reinigung dieser Massen wurden die darin gelösten Diazoaminoverbindungen in die Silbersalze übergeführt und aus diesen wieder isoliert.

Zu diesem Zwecke wurden sie in viel Alkohol gelöst und dieser Lösung eine möglichst konzentrierte ungefähr berechnete ammoniakalische Silbernitratlösung zugetropft. Unter fortwährendem Umrühren fielen die Silbersalze erst als käsige, dann flockig verteilte citronengelbe Niederschläge aus. Diese waren frisch gefällt in Aether löslich und wurden aus der ätherischen Lösung mit Ligroin als gelbe krystallinische Niederschläge wieder ausgefällt.

1) Jannasch und Hinterskirch Ber. 31, 1710.

Diese waren in Aether nicht mehr löslich. Sie wurden in Aether suspendiert und im Scheidetrichter solange mit Schwefelammonium geschüttelt bis alles Silbersalz als Silbersulfid ausgefällt war.

Die ätherische gut getrocknete Lösung, liess nach dem Verdunsten des Aethers wieder schmierige Massen zurück.

Aus der durch Kondensation von o-Jodanisol und Diazobenzolimid erhaltenen, schied sich nach mehrtägigem Stehen ein fester Körper aus, der nach sehr langem Stehenlassen durch Aufstreichen auf Tonteller als gelbes Pulver erhalten wurde, das in ganz niedrig siedendem Ligroin (30—35°) klar löslich war. Nach dem Verdunsten des Ligroins hinterblieb ein gelbes allmählich krystallinisch in Wärzchen erstarrendes Oel.

Diese Verbindung war löslich in Aether, Ligroin, Alkohol, Gasolin mit hellgelber Farbe.

Analysenrein konnte sie nicht erhalten werden.

Aus der durch Kondensation von Brombenzol und Diazoanisolimid erhaltenen Masse, schied sich auch nach monatelangem Stehen keine feste Diazoamidoverbindung ab. Aus allen Lösungsmitteln fiel sie wieder ölig aus.

Bei beiden Verbindungen erhielt man aus ihren methylalkoholischen Lösungen mittels methylalkoholischem Kali[1]) in gelben Nädelchen krystallisierende Verbindungen, die jedoch beim Auswaschen mit jeglichem Waschmittel wieder zerflossen. Auf Tonteller gestrichen zerflossen sie ebenfalls, wohl infolge des wasseranziehenden Aetzkali. Ob in diesem Falle die freie Diazoamidoverbindung oder deren Kaliumsalz vorlag, wurde nicht weiter verfolgt.

Die feste Verbindung löste sich in kalter Salzsäure unter Spaltung in Diazo-o-anisolchlorid und Anilin, die durch Ueberführung des ersteren in o-Anisolazo-β-naphtol vom Schmelzpunkt 178° charakterisiert wurde.

Die andere Verbindung erlitt mit kalter Salzsäure unter Rotfärbung eine Umlagerung, voraussichtlich in Aminoazoverbindung. Die auf obige Weise erhaltenen Silberverbindungen wurden aus Pyridin, in welchem sie sich in der Wärme sehr leicht lösten umkrystallisiert. Zwei nebeneinander mit 0,5 gr Substanz und 2 gr Lösungsmittel ausgeführte Krystallisationsversuche, ergaben eine unter dem Mikroskop sichtbare Verschiedenheit der Krystalle.

Das aus o-Jodanisol und Diazobenzolimid erhaltene Silbersalz

1) Schraube Ber. 30. 1399.

krystallisierte in rechtwinklig scharf ausgebildeten Stäbchen, das andere in prismatisch in Strahlenbüscheln angeordneten Nadeln. Schon die aus Aether-Ligroin erhaltenen krystallinischen Niederschläge zeigten eine Verschiedenheit in der Krystallform, indem erstere in Stäbchen, letztere in Nädelchen erschienen. Dagegen waren die aus methylalkoholischem Kali erhaltenen Nädelchen, ihrem Aussehen nach identisch.

Die Silbersalze verpufften beim Erhitzen zwischen 175—185°, nachdem sie sich einige Grade vorher dunkel verfärbt hatten.

Es zeigten also die nach den beiden Kondensationsmethoden erhaltenen Diazoamidoverbindungen nicht unerhebliche Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften. Immerhin erscheint es nicht rätlich, daraus den Schluss zu ziehen, dass Isomerie vorliegt, da sich diese Beobachtungen gerade auf die Diazoamidoverbindungen bezieht, deren Reinigung am schwierigsten ist, und die relativ am schlechtesten charakterisiert sind.

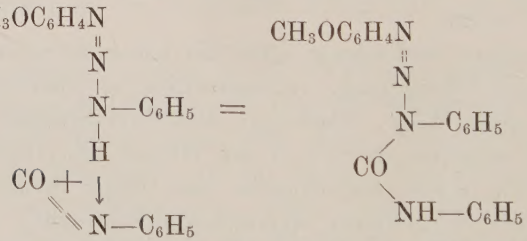
Mit Phenylisocyanat erhält man aus beiden Verbindungen identische Diazoharnstoffe, die sich mit kalter Salzsäure in derselben Richtung spalten lassen wie die feste Diazoamidoverbindung.

Darnach kommt also beiden Diazoamidoverbindungen die Strukturformel $C_6H_4OCH_3N = N—NHC_6H_5$ zu.

0,1345 gr des einen Silbersalzes gaben 15 ccm N (736 mm 24°)
0,2227 gr derselben Substanz gaben 0,0926 gr Ag_2S
0,1718 gr des zweiten Silbersalzes gaben 19 ccm N (738 mm 24°)
0,2188 gr dieser Substanz gaben 0,0908 gr Ag_2S.

Ber.	Gef. I.	II.
12,28% N	12,18% N	12,12% N
32,33% Ag	32,10% Ag	32,04% Ag.

Kupplung der o-Anisoldiazoamidobenzole mit Phenylisocyanat.



Je 2,3 gr der festen und der schmierigen Diazoamidoverbindung wurden in 15 gr absoluten Aethers gelöst und dieser Lösung unter Abschluss von Feuchtigkeit je 1,1 gr Phenylisocyanat zuge-

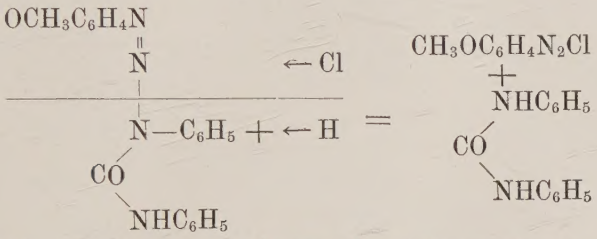
geben. Nach kurzem Stehen begannen sich aus den Lösungen feine gelblichweisse Nädelchen auszuscheiden, die nach einiger Zeit die ganze Lösung erfüllten. Abgesaugt und mit Aether nachgewaschen erhielt man nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroin je ein gelblichweisses sehr lockeres Pulver vom Schmelzpunkt 94°.

Beide Verbindungen schienen nach Aussehen und Schmelzpunkt identisch.

0,1203 gr Substanz gaben 17 ccm N (734 mm 17°)

$C_{20}H_{18}O_2N_4$ Ber. 16,18%; Gef. 15,86% N.

Spaltung der Diazoanisyl-s-diphenylharnstoffe mit kalter Salzsäure.



Je 0,5 gr der beiden erhaltenen Harnstoffe wurden in der Kälte mit 10 gr Alkohol suspendiert und mit 10 gr gesättigter alkoholischer Salzsäure unter öfterem Umschütteln in der Kälte solange stehen gelassen bis aller Harnstoff in Lösung gegangen war, was nach ca. 6 Stunden der Fall war. Die klare rotgefärbte Lösung wurde in Eiswasser gegossen, der sich abscheidende Harnstoff abfiltriert und das Filtrat in eine alkalische β-Naphtollösung eingegossen.

Der entstandene rosarote Niederschlag krystallisierte aus verdünntem Alkohol in roten fluoreszierenden Blättchen vom Schmelzpunkt 178°, deren Analyse auf die Formel des Anisolazonaphtols stimmte.

0,1423 gr Substanz gaben 12,4 ccm N (740 mm 19,0°)

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. 10,0%; Gef. 9,8%.

Der Harnstoff wurde aus Alkohol umkrystallisiert und durch seinen Schmelzpunkt bei 235° als Diphenylharnstoff charakterisiert.

Die Ausbeute betrug an Azofarbstoff 0,4 gr bezw. 0,38 gr an Harnstoff 0,28 gr, sie war also fast quantitativ.